

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-236708

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl. H01B 3/12
C04B 35/00
H01P 7/10

(21)Application number : 05-317761 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 17.12.1993 (72)Inventor : HIRAHARA SEIICHIRO
FUJIKAWA NOBUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 04337414 Priority date : 17.12.1992 Priority country : JP

(54) HIGH FREQUENCY DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high frequency dielectric ceramic composition sufficiently applicable to materials for a resonator, an MIC dielectric substrate and the like in frequency regions of a microwave or millimeter wave by providing a Q value characteristic at 10 GHz higher than 2500 so as to shift a temperature coefficient (τ_f) of a resonance frequency from a minus side to a plus side.

CONSTITUTION: An element of 3a group in the periodic table of 0.1-30 parts by mol and at least one of Sn, Mn, Ca, and an element of 4a group in the periodic table of 0.1-20 parts by mol are added to 100 parts by mol of a composition expressed by a composition formula at a mole ratio: $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$, wherein $40 \leq (x) \leq 60$, $13 \leq (y) \leq 40$, and $20 \leq (z) \leq 30$, and $x+y+z=100$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2902923

[Date of registration] 19.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-236708

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 1 4	9059-5G		
C 0 4 B 35/00	J	8924-4G		
H 0 1 P 7/10				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-317761	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22)出願日	平成5年(1993)12月17日	(72)発明者	平原 誠一郎 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-337414	(72)発明者	藤川 信儀 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(32)優先日	平4(1992)12月17日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 高周波用誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【構成】モル比による組成式を $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$ と表した時、前記 x 、 y 、 z が $40 \leq x \leq 60$ 、 $13 \leq y \leq 40$ 、 $20 \leq z \leq 30$ ($x+y+z=100$)を満足する組成物100モル部に対して周期律3a族元素を0.1~30モル部、周期律4a族元素、Sn、Mn、Caのうち少なくとも一種の元素を0.1~20モル部の割合で添加含有した誘電体磁器組成物を得る。

【効果】10GHzでのQ値が2500以上の高い特性を有するとともに、共振周波数の温度係数(τf)をマイナス側からプラス側に移行させることができ、マイクロ波やミリ波の周波数領域における共振器用材料やMIC用誘電体基板材料等に充分適用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともBa, Mg, Wを含有し、これらの金属元素のモル比で表された組成式を $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$ と表した時、前記x、yおよびzが $40 \leq x \leq 60$ 、 $13 \leq y \leq 40$ 、 $20 \leq z \leq 30$ ($x+y+z=100$)を満足する組成物100モル部に対して、周期律表第3a族元素から選ばれる少なくとも一種を0.1~30モル部の割合で含有してなることを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項2】金属元素として少なくともBa, Mg, Wを含有し、これらの金属元素のモル比で表された組成式を $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$ と表した時、前記x、yおよびzが $40 \leq x \leq 60$ 、 $13 \leq y \leq 40$ 、 $20 \leq z \leq 30$ ($x+y+z=100$)を満足する組成物100モル部に対して、Sn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素から選ばれる少なくとも一種を0.1~20モル部の割合で含有してなることを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において高い誘電率及び高いQ値を有する新規な誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術】マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体磁器は誘電体共振器やMIC用誘電体基板等に広く利用されている。

【0003】従来より、この種の誘電体磁器としては、例えば $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ 系材料、 $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ 材料、 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系材料および $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系材料等が知られており、これらの材料は、各種の改良により周波数500MHz~5GHzにおいて誘電率20~40、Q値が1000~3000、さらに共振周波数の温度係数(τf)が0ppm/°C付近の特性を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、最近では使用する周波数がより高くなる傾向にあるとともに誘電体材料に対してさらに優れた誘電特性、特にQ値の向上が要求されつつある。

【0005】ところが、前述した従来の誘電体材料では、10GHzの使用周波数領域において実用的レベルの高いQ値を有していないのが現状である。

【0006】本発明者等はこのような要求に応えることができる高周波領域において高い誘電率および高いQ値を有する組成物として、BaO、MgOおよびWO₃を含む複合酸化物からなる誘電体磁器組成物を先に提案した。

【0007】しかしながら、この誘電体磁器組成物では高いQ値が得られるものの、共振周波数の温度係数(τ

f)がマイナス側に偏り過ぎているために、マイクロ波誘電体磁器材料として使用する場合、その利用分野が制限されるなど実用面で問題があった。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点に対して検討を加えた結果、BaO-MgO-WO₃で表される複合酸化物に、周期律表第3a族元素やSn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素のうち少なくとも一種の元素を所定量の割合で含有せしめることにより、10GHzにおいて高いQ値(2500以上)を得ることができるとともに、共振周波数の温度係数(τf)がマイナス側からプラス側に移行できることを知見し、本発明に至った。

【0009】即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともBa, Mg, Wを含有し、これらの金属元素のモル比で表された組成式を $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$ と表した時、前記x、yおよびzが $40 \leq x \leq 60$ 、 $13 \leq y \leq 40$ 、 $20 \leq z \leq 30$ ($x+y+z=100$)を満足する組成物100モル部に対して、周期律表第3a族元素から選ばれる少なくとも一種を0.1~30モル部の割合で含有してなるものである。

【0010】また、金属元素として少なくともBa, Mg, Wを含有し、これらの金属元素のモル比で表された組成式を $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{WO}_3$ と表した時、前記x、yおよびzが $40 \leq x \leq 60$ 、 $13 \leq y \leq 40$ 、 $20 \leq z \leq 30$ ($x+y+z=100$)を満足する組成物100モル部に対して、Sn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素から選ばれる少なくとも一種を0.1~20モル部の割合で含有してなるものである。

【0011】本発明において、前記主成分を構成する各金属酸化物量を上記の範囲に設定したのは、BaO量(x)が40より少ないとQ値が低下し、60より多いと焼結が困難となるからである。また、MgO量(y)が13より少ないと焼結性が困難となり、あるいはQ値の低下を招き、40より多いとQ値が低下する。さらに、WO₃量(z)が20より少ないと、焼結性が低下し、30より多いとQ値が低下するという問題が生じるからである。

【0012】また、本発明によれば、上記BaO-MgO-WO₃系組成物100モル部に対して、周期律表第3a族元素のうち少なくとも一種を0.1~30モル部、またはSn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素のうち少なくとも一種を0.1~20モル部添加含有させることにより、共振周波数の温度係数をプラス側に移行させることができる。これらの添加物の量を上記の範囲に限定したのは、周期律表第3a族元素のうち少なくとも一種の元素が30モル部より多いか、またはSn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素のうち少なくとも一種の元素が20モル部より多いとQ値の低下が

3

著しかったり、またはYやCaなどは共振周波数の温度特性がプラス側に大きくなりすぎるなどの問題が生じるためであり、周期律表第3a族元素やSn, Mn, Caおよび周期律表第4a族元素が0.1モル部よりも少ない場合には、これらの元素の添加効果が殆どないからである。

【0013】また、本発明によれば、特に望ましい範囲として、Q値を3000以上に維持するために、前記BaO-MgO-WO₃系組成物100モル部に対して、Yを添加する場合には0.1~30モル部、Nd, La, Pr, Sm, Ceの添加の場合には0.1~26.3モル部、Caの場合は0.1~15モル部、Ti, SnおよびMnの場合には0.1~10モル部の範囲でそれぞれ添加すればよい。

【0014】さらに、共振周波数の温度係数 τf を±30以内で制御し、Q値を3000以上とするには、Y, Laの場合には0.1~20モル部、Nd, Pr, Smの場合には0.1~15モル部添加することが望ましい。

【0015】また、前記BaO-MgO-WO₃系誘電体組成物に対してFe, Cr, V, AlおよびSiの各元素の存在は、共振周波数の温度係数をさらにマイナス側に増大させる傾向があるため、本発明によれば、これらの金属元素量は、不純物も含め、総量でBaO-MgO-WO₃からなる主成分100モル部に対して、5モル部以下となるように制御することが望ましい。

【0016】本発明に基づき磁器を作成する方法としては、例えばBa, Mg, Wの酸化物あるいは焼成により酸化物を生成する炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を主原料として準備し、また、Ti, Zr, Sn, Mn, Ca, Hf, La, Ce, Nd, Pr, SmおよびY等の酸化物あるいは焼成により酸化物を生成する炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を準備し、これらを前述した範囲になるように秤量した後、充分に混合する。その後、混合物を900~1200℃で仮焼処理し、粉碎する。そして、この仮焼粉末をプレス成形やドクターブレード法等の周知の成形方法により所定の形状に成形する。

【0017】次に成形体を大気中等の酸化性雰囲気中で1300~1600℃で焼成することにより誘電体磁器を得ることができる。

【0018】

4

【作用】本発明の誘電体磁器組成物では、BaO, MgO, WO₃のモル比およびSn, Mn, Ca, 周期律表第3a, 4a族元素の添加量を変化させることにより、10GHzでのQ値が2500以上の高い特性を有するとともに、共振周波数の温度係数をマイナス側からプラス側の一定領域に自由に制御することが可能となる。

【0019】例えば、BaO50モル%、MgO25モル%、WO₃25モル%からなる磁器では、10GHzの測定周波数で誘電率20、Q値12000と高い値を示すが、共振周波数の温度係数 τf が-30ppmとマイナス側に大きい。そこで、本発明に基づき、前述した金属元素を含有せしめることにより温度係数 τf を-30ppmからプラス側に制御することが可能となる。

【0020】

【実施例】原料として純度99%以上のBaCO₃、MgCO₃、WO₃およびTi, Zr, Sn, Mn, Ca, Hf, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Yの各金属酸化物粉末を用いて、これらを表1~表8に示す割合に秤量し、これをゴムで内張りしたボールミルに水と共に入れ、8時間湿式混合した。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、1000℃で2時間仮焼し、当該仮焼物をボールミルに水、有機バインダーを入れ8時間湿式粉碎した。

【0021】その後、この粉碎物を乾燥した後、50番メッシュの網を通して造粒し、得られた粉末を3000kg/cm²の圧力で10mmφ×5mmtの寸法からなる円柱に成形した。更に、この円柱を1400~1600℃×6時間の条件で焼成して磁器試料を得た。

【0022】かくして得られた磁器試料について、周波数10GHzにおける比誘電率(ϵ_r)、Q値を誘電体共振器法にて測定し、また25℃から85℃までの温度範囲における共振周波数の温度変化を測定し、

$$\tau f = (f(85^\circ\text{C}) - f(25^\circ\text{C})) \times 10^6 / (f(25^\circ\text{C}) \times (85^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})) \text{ (ppm/}^\circ\text{C)}$$

から共振周波数の温度係数(τf)を計算した。ここで、f(85℃)は85℃における共振周波数、f(25℃)は25℃における共振周波数である。

【0023】これらの結果を表1~表8に示した。

【0024】

【表1】

試料 No.	主 成 分 (モル%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τf (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WOs				
* 1	50.0	25.0	25.0	—————	20.0	12000	-30
2	50.0	25.0	25.0	YO ₃ /2 0.1	19.5	12000	-29
3	50.0	25.0	25.0	YO ₃ /2 2.0	17.4	12000	-21
4	50.0	25.0	25.0	YO ₃ /2 5.0	17.9	13000	-16
5	50.0	25.0	25.0	YO ₃ /2 15.0	17.7	9300	-8
6	50.0	25.0	25.0	YO ₃ /2 30.0	17.5	4200	+21
* 7	35.0	40.0	25.0	YO ₃ /2 5.0	16.1	1000	—————
8	40.0	35.0	25.0	YO ₃ /2 10.0	18.5	3500	+5
9	49.7	24.2	26.1	YO ₃ /2 3.6	19.7	14000	-18
10	51.6	22.4	26.0	YO ₃ /2 7.5	19.4	17000	-8
11	53.6	20.3	26.1	YO ₃ /2 11.6	19.1	18000	+10
12	55.7	18.1	26.2	YO ₃ /2 16.1	18.8	15000	+25
13	58.1	15.7	26.2	YO ₃ /2 21.0	18.5	8000	+40
14	60.0	13.0	27.0	YO ₃ /2 26.3	18.2	6000	+60
* 15	63.4	10.3	26.3	YO ₃ /2 32.0	17.9	2000	+85
16	40.0	40.0	20.0	YO ₃ /2 5.0	15.0	3300	+20
* 17	35.0	45.0	20.0	YO ₃ /2 10.0	—	< 100	—————
18	50.0	20.0	30.0	YO ₃ /2 5.0	16.5	3500	-11
* 19	50.0	35.0	15.0	YO ₃ /2 5.0	—	< 100	—————
* 20	45.0	20.0	35.0	YO ₃ /2 10.0	—	< 100	—————

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0025】

【表2】

試料 No	主 成 分 (モル%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τ_f (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WO ₃				
21	50.0	25.0	25.0	HfO ₂ 0.1	18.9	12000	-27
22	50.0	25.0	25.0	HfO ₂ 2.0	18.4	12000	-26
23	50.0	25.0	25.0	HfO ₂ 10.0	18.2	5100	-21
24	50.0	25.0	25.0	HfO ₂ 15.0	18.0	3300	-20
*25	50.0	25.0	25.0	HfO ₂ 30.0	35.0	< 100	————
*26	35.0	40.0	25.0	HfO ₂ 5.0	—	< 100	————
27	40.0	35.0	25.0	HfO ₂ 5.0	17.2	3600	-8
28	40.0	40.0	20.0	HfO ₂ 5.0	13.8	3200	+25
*29	35.0	45.0	20.0	HfO ₂ 5.0	—	< 100	————
30	50.0	20.0	30.0	HfO ₂ 5.0	14.8	3400	-18
*31	50.0	35.0	15.0	HfO ₂ 5.0	焼 結 不 良		
*32	45.0	20.0	35.0	HfO ₂ 5.0	—	< 100	————
33	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 0.1	18.3	11000	-28
34	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 2.0	18.5	13000	-26
35	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 5.0	18.2	12000	-22
36	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 15.0	18.6	7100	-12
37	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 20.0	18.6	3600	+2
*38	50.0	25.0	25.0	ZrO ₂ 30.0	—	< 100	————
*39	35.0	40.0	25.0	ZrO ₂ 5.0	—	< 100	————
40	40.0	35.0	25.0	ZrO ₂ 5.0	16.9	3300	-5
41	40.0	40.0	20.0	ZrO ₂ 5.0	14.2	3500	+28
*42	35.0	45.0	20.0	ZrO ₂ 5.0	—	< 100	————
43	50.0	20.0	30.0	ZrO ₂ 5.0	14.9	3200	-15
*44	50.0	35.0	15.0	ZrO ₂ 5.0	—	< 100	————
*45	45.0	20.0	35.0	ZrO ₂ 5.0	—	< 100	————

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

試料 No.	主 成 分 (モル%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τ_f (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WO ₃				
46	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 0.1	20.2	13000	-30
47	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 2.0	18.7	18000	-28
48	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 5.0	19.3	8400	-25
49	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 10.0	19.0	4000	-22
50	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 15.0	19.4	2500	-20
*51	50.0	25.0	25.0	MnO ₂ 30.0	—	< 100	—
*52	35.0	40.0	25.0	MnO ₂ 5.0	—	< 100	—
53	40.0	35.0	25.0	MnO ₂ 5.0	18.1	3700	-8
54	40.0	40.0	20.0	MnO ₂ 5.0	15.2	3800	+25
*55	35.0	45.0	20.0	MnO ₂ 5.0	—	< 100	—
56	50.0	20.0	30.0	MnO ₂ 5.0	16.5	3500	-18
*57	50.0	35.0	15.0	MnO ₂ 5.0	—	< 100	—
*58	45.0	20.0	35.0	MnO ₂ 5.0	—	< 100	—
59	50.0	25.0	25.0	SnO ₂ 0.1	20.0	13000	-29
60	50.0	25.0	25.0	SnO ₂ 2.0	19.0	11000	-27
61	50.0	25.0	25.0	SnO ₂ 5.0	17.7	5100	-28
62	50.0	25.0	25.0	SnO ₂ 10.0	16.3	3000	-29
*63	35.0	40.0	25.0	SnO ₂ 5.0	—	< 100	—
64	40.0	35.0	25.0	SnO ₂ 5.0	16.7	3400	-11
65	40.0	40.0	20.0	SnO ₂ 5.0	14.1	3200	+22
*66	35.0	45.0	20.0	SnO ₂ 5.0	—	< 100	—
67	50.0	20.0	30.0	SnO ₂ 5.0	14.8	3500	-20
*68	50.0	35.0	15.0	SnO ₂ 5.0	焼 結 不 良		
*69	45.0	20.0	35.0	SnO ₂ 5.0	—	< 100	—

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0027】

【表4】

11

12

試料 No.	主 成 分 (tM%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τ_f (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WO ₃				
70	50.0	25.0	25.0	TiO ₂ 0.1	18.9	9300	-28
71	50.0	25.0	25.0	TiO ₂ 2.0	18.2	5100	-16
72	50.0	25.0	25.0	TiO ₂ 5.0	18.3	4700	-2
73	50.0	25.0	25.0	TiO ₂ 10.0	18.5	3500	+14
74	50.0	25.0	25.0	TiO ₂ 15.0	18.8	2600	+29
*75	35.0	40.0	25.0	TiO ₂ 5.0	—	< 100	—
76	40.0	35.0	25.0	TiO ₂ 5.0	17.2	3400	+15
77	40.0	40.0	20.0	TiO ₂ 5.0	14.1	3100	+46
*78	35.0	45.0	20.0	TiO ₂ 5.0	—	< 100	—
79	50.0	20.0	30.0	TiO ₂ 5.0	15.3	3300	+5
*80	50.0	35.0	15.0	TiO ₂ 5.0	—	< 100	—
*81	45.0	20.0	35.0	TiO ₂ 5.0	—	< 100	—
82	50.0	25.0	25.0	CaO 0.1	19.5	8300	-28
83	50.0	25.0	25.0	CaO 2.0	19.2	4100	-21
84	50.0	25.0	25.0	CaO 5.0	17.8	6200	-12
85	50.0	25.0	25.0	CaO 15.0	16.6	4700	+24
86	50.0	25.0	25.0	CaO 20.0	15.5	2500	+29
*87	50.0	25.0	25.0	CaO 40.0	14.3	600	+35
*88	35.0	40.0	25.0	CaO 5.0	—	< 100	—
89	40.0	35.0	25.0	CaO 5.0	15.9	3500	+5
90	40.0	40.0	20.0	CaO 5.0	15.2	3600	+38
*91	35.0	45.0	20.0	CaO 5.0	—	< 100	—
92	50.0	20.0	30.0	CaO 5.0	14.7	3100	-5
*93	50.0	35.0	15.0	CaO 5.0	焼 結 不 良		
*94	45.0	20.0	35.0	CaO 5.0	—	< 100	—

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0028】

【表5】

13

14

試料 No.	主 成 分 (mol%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τf (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WOs				
95	50.0	25.0	25.0	LaO _{3/2} 0.1	20.0	8600	-28
96	50.0	25.0	25.0	LaO _{3/2} 2.0	20.1	4100	-13
97	50.0	25.0	25.0	LaO _{3/2} 5.0	20.4	3100	-10
98	50.0	25.0	25.0	LaO _{3/2} 15.0	19.8	3300	-2
99	49.7	24.2	26.1	LaO _{3/2} 3.6	20.1	8500	-18
100	51.6	22.4	26.0	LaO _{3/2} 7.5	19.8	8900	-3
101	53.6	20.3	26.1	LaO _{3/2} 11.6	19.5	6300	+9
102	55.7	18.1	26.2	LaO _{3/2} 16.1	20.5	6000	+20
103	58.1	15.7	26.2	LaO _{3/2} 21.0	19.0	4100	+34
104	60.0	13.0	27.0	LaO _{3/2} 26.3	19.2	5500	+43
*105	63.4	10.3	26.3	LaO _{3/2} 32.0	19.4	1600	+53
*106	35.0	40.0	25.0	LaO _{3/2} 5.0	18.6	700	—
107	40.0	35.0	25.0	LaO _{3/2} 5.0	19.1	3700	+7
108	40.0	40.0	20.0	LaO _{3/2} 5.0	17.9	3100	+20
*109	35.0	45.0	20.0	LaO _{3/2} 5.0	—	< 100	—
110	50.0	20.0	30.0	LaO _{3/2} 5.0	18.9	3300	-11
*111	50.0	35.0	15.0	LaO _{3/2} 5.0	—	< 100	—
*112	45.0	20.0	35.0	LaO _{3/2} 5.0	—	< 100	—

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0029】

【表6】

15

16

試料 No.	主 成 分 (wt%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τf (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WO ₃				
113	50.0	25.0	25.0	CeO ₂ 0.1	19.7	7900	-29
114	50.0	25.0	25.0	CeO ₂ 2.0	18.8	3500	-28
115	50.0	25.0	25.0	CeO ₂ 5.0	19.3	5500	-26
116	50.0	25.0	25.0	CeO ₂ 15.0	19.2	7000	-26
117	50.0	25.0	25.0	CeO ₂ 20.0	18.8	3300	-24
118	53.6	20.3	26.1	CeO ₂ 11.6	18.5	6500	-25
119	60.0	13.0	27.0	CeO ₂ 26.3	18.2	3800	-18
*120	63.4	10.3	26.3	CeO ₂ 32.0	—	< 100	—
*121	35.0	40.0	25.0	CeO ₂ 5.0	18.5	1000	—
122	40.0	35.0	25.0	CeO ₂ 5.0	18.3	3200	-9
123	40.0	40.0	20.0	CeO ₂ 5.0	17.7	3300	-1
*124	35.0	45.0	20.0	CeO ₂ 5.0	—	< 100	—
125	50.0	20.0	30.0	CeO ₂ 5.0	17.6	3000	-17
*126	50.0	35.0	15.0	CeO ₂ 5.0	—	< 100	—
*127	45.0	20.0	35.0	CeO ₂ 5.0	—	< 100	—
128	50.0	25.0	25.0	NdO _{3/2} 0.1	20.3	5700	-20
129	50.0	25.0	25.0	NdO _{3/2} 2.0	19.7	4300	-4
130	50.0	25.0	25.0	NdO _{3/2} 5.0	20.0	4400	0
131	50.0	25.0	25.0	NdO _{3/2} 15.0	19.5	4900	+5
132	50.0	25.0	25.0	NdO _{3/2} 20.0	19.4	3400	+13
133	49.7	24.2	26.1	NdO _{3/2} 3.6	19.2	9300	-3
134	51.6	22.4	26.0	NdO _{3/2} 7.5	19.6	7700	+15
135	53.6	20.3	26.1	NdO _{3/2} 11.6	19.3	8400	+28
136	55.7	18.1	26.2	NdO _{3/2} 16.1	18.9	6200	+40
137	58.1	15.7	26.2	NdO _{3/2} 21.0	19.0	5900	+52

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0030】

【表7】

17

18

試料 No.	主 成 分 (モル%)			添 加 物 (モル部)	比誘電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τ_f (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WOs				
138	60.0	13.0	27.0	NdO _{3/2} 26.3	19.1	4100	+60
*139	63.4	10.3	26.3	NdO _{3/2} 32.0	18.6	1300	+65
*140	35.0	40.0	25.0	NdO _{3/2} 5.0	18.3	800	————
141	40.0	35.0	25.0	NdO _{3/2} 5.0	18.8	3300	+16
142	40.0	40.0	20.0	NdO _{3/2} 5.0	18.1	3500	+23
*143	35.0	45.0	20.0	NdO _{3/2} 5.0	—	< 100	————
144	50.0	20.0	30.0	NdO _{3/2} 5.0	17.9	3000	+ 6
*145	50.0	35.0	15.0	NdO _{3/2} 5.0	—	< 100	————
*146	45.0	20.0	35.0	NdO _{3/2} 5.0	—	< 100	————
147	50.0	25.0	25.0	PrO _{11/8} 0.1	20.3	11000	-21
148	50.0	25.0	25.0	PrO _{11/8} 2.0	20.4	8400	+ 6
149	50.0	25.0	25.0	PrO _{11/8} 5.0	21.2	4100	+16
150	50.0	25.0	25.0	PrO _{11/8} 15.0	20.1	3700	+15
151	50.0	25.0	25.0	PrO _{11/8} 20.0	20.0	2500	+21
152	49.7	24.2	26.1	PrO _{11/8} 3.6	20.1	7500	+ 5
153	51.6	22.4	26.0	PrO _{11/8} 7.5	19.5	9200	+18
154	53.6	20.3	26.1	PrO _{11/8} 11.6	19.7	8300	+24
155	55.7	18.1	26.2	PrO _{11/8} 16.1	19.5	7100	+35
156	58.1	15.7	26.2	PrO _{11/8} 21.0	19.3	5900	+48
157	60.0	13.0	27.0	PrO _{11/8} 26.3	18.9	3700	+57
*158	63.4	10.3	26.3	PrO _{11/8} 32.0	18.7	1800	+65
*159	35.0	40.0	25.0	PrO _{11/8} 5.0	18.5	1000	————
160	40.0	35.0	25.0	PrO _{11/8} 5.0	19.2	3800	+29
161	40.0	40.0	20.0	PrO _{11/8} 5.0	18.2	3700	+41
*162	35.0	45.0	20.0	PrO _{11/8} 5.0	—	< 100	————

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

試料 No.	主 成 分 (モル%)			添 加 物 (モル部)	比誘 電率 ϵ_r	Q 値	共振周波数の 温度係数 τf (ppm/°C)
	x BaO	y MgO	z WO ₃				
163	50.0	20.0	30.0	PrO _{1.1/8} 5.0	17.2	3200	+22
*164	50.0	35.0	15.0	PrO _{1.1/8} 5.0	—	< 100	—
*165	45.0	20.0	35.0	PrO _{1.1/8} 5.0	—	< 100	—
166	50.0	25.0	25.0	SmO _{3/2} 0.1	20.1	9700	-23
167	50.0	25.0	25.0	SmO _{3/2} 2.0	19.9	4900	+6
168	50.0	25.0	25.0	SmO _{3/2} 5.0	20.4	3400	+19
169	50.0	25.0	25.0	SmO _{3/2} 15.0	18.6	3800	+14
170	49.7	24.2	26.1	SmO _{3/2} 3.6	19.9	9600	+5
171	51.6	22.4	26.0	SmO _{3/2} 7.5	19.7	8300	+15
172	53.6	20.3	26.1	SmO _{3/2} 11.6	20.2	7500	+28
173	55.7	18.1	26.2	SmO _{3/2} 16.1	19.8	6400	+37
174	58.1	15.7	26.2	SmO _{3/2} 21.0	19.6	5100	+47
175	60.0	13.0	27.0	SmO _{3/2} 26.3	19.9	3300	+55
*176	63.4	10.3	26.3	SmO _{3/2} 32.0	19.8	2100	+62
*177	35.0	40.0	25.0	SmO _{3/2} 5.0	18.2	1000	—
178	40.0	35.0	25.0	SmO _{3/2} 5.0	19.5	4000	+31
179	40.0	40.0	20.0	SmO _{3/2} 5.0	18.4	3600	+39
*180	35.0	45.0	20.0	SmO _{3/2} 5.0	—	< 100	—
181	50.0	20.0	30.0	SmO _{3/2} 5.0	17.4	3500	+25
*182	50.0	35.0	15.0	SmO _{3/2} 5.0	—	< 100	—
*183	45.0	20.0	35.0	SmO _{3/2} 5.0	—	< 100	—

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0032】表1～表8によれば、BaO、MgO、WO₃ からなる主成分に対して、Y、Hf、Ca、La、Nd、Pr、Sm、Ti、Zr、Sn、Mn、Ce等を添加した本発明の範囲内の試料は、何れも10GHzでのQ値が2500以上の高い特性を有するとともに、共振周波数の温度係数 (τf) がマイナス側からプラス側に移行しており、その添加量に応じて任意に制御することができると理解される。特に、Yを0.1～30モル部添加した場合、La、Ce、Nd、Pr、Smを0.1～26.3モル部添加した場合、Zrを0.1～20モル部添加した場合、Ti、Sn、Mnを0.1～10モル部添加した場合、Caを0.1～15モル部添加した場合には、共振周波数の温度係数 (τf) がマイナス側からプラス側に移行できるとともに、Q値を3000以上の高い値に維持することができる。さらに、

Y、Laを0.1～20モル部添加した場合、Nd、Pr、Smを0.1～15モル部添加した場合には、温度係数 (τf) が±30ppm/°C、Q値が3000以上の特性を得ることができる。

【0033】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、BaO、MgO、WO₃ からなる主成分に対して特定の金属を所定の割合で配合することにより、10GHzでのQ値が2500以上の高い特性を有するとともに、共振周波数の温度係数 (τf) をマイナス側からプラス側に移行させることができ、温度係数を自由に制御することができる。

【0034】これにより、マイクロ波やミリ波などの周波数領域において使用される種々の共振器用材料やMIC用誘電体基板材料等に充分適用することができる。